

博士学位論文要旨等の公表

学位規則（昭和28年4月1日文部省令第9号）第8条に基づき、当該博士の学位の授与に係る論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

氏名	合志 憲一
学位の種類	博士(理工学)
報告番号	甲第2号
学位授与の要件	学位規程第4条第2項該当
学位授与年月日	平成18年3月18日
学位論文題目	有機LEDにおける電界発光過程 -キャリア注入・輸送及び励起子失活過程-
論文審査委員	主査 教授 雀部 博之 委員 教授 加藤 洌 委員 教授 川辺 豊 委員 客員教授 安達 千波矢

学 位 論 文 要 旨

(光科学専攻)

氏 名 合志 憲一

有機 LED における電界発光過程 -キャリア注入・輸送及び励起子失活過程-

第 2 章において、我々は indium-tin oxide (ITO) / copper phthalocyanine (CuPc) / 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenyl-amino]biphenyl (α -NPD) / tris(8-hydroxyquinoline) (Alq_3) / MgAg で構成される有機 LED(OLED)において、ホール注入層として CuPc を用いた場合の電流-電圧-輝度特性の特異的な膜厚依存性について示す。CuPc の膜厚が 0.5nm から 2nm の領域及び 80nm から 200nm の領域においては駆動電圧が膜厚の増加に伴い増加する傾向を示した。一方、CuPc の膜厚が 2nm から 80nm の領域においては膜厚の増加に伴い駆動電圧は減少する傾向を示す。特に、CuPc の膜厚が 80nm の素子では最も駆動電圧が低下した。この特異的な CuPc の膜厚依存性について理解するために、ITO / CuPc / α -NPD / Al で構成される hole majority デバイスの電流-電圧特性について検討を行った。これらの実験結果に基づいて、CuPc を用いた OLED の電流注入・輸送機構について議論する。第 3 章において、我々は非常に高い発光効率を有する Iridium 錯体の励起子失活過程について議論する。光学的不活性媒体である polymethylmethacrylate (PMMA) 薄膜中分散された緑色有機りん光材料 *fac* tris(2-phenylpyridine) iridium ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) のりん光過渡スペクトルの温度依存性を検討し、りん光強度は温度依存性を示さないのに対して、りん光寿命は 50K 以下において急激に長くなる $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の特異的な温度依存性を観測した。この特異的な温度依存性を説明するために $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ の励起三重項状態の縮退がスピン軌道相互作用によって解け 3 準位を形成し、それらの準位間が非熱平衡状態を

形成しているモデルを提案する。このモデルにおけるこのレート方程式の解を PMMA ホストにおける実験結果と比較することによりこのモデルの妥当性を検討し、そしてこのモデルは PMMA ホスト媒体中の実験結果との間に良好な一致が得られることを示す。

第4章において、ホール輸送層の三重項準位による Ir(ppy)_3 の三重項励起子の閉じ込め状態を理解するために、ホール輸送物質である α -NPD, 4,4'-bis[N-(p-tolyl)-N-phenyl-amino] biphenyl (TPD), 1,1-bis[(di-4-tolylamino)phenyl] cyclohexane (TAPC), and 4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl (CBP) ホスト媒体各々に Ir(ppy)_3 をドーブした共蒸着膜の PL 過程における Ir(ppy)_3 の三重項準位からホスト材であるホール輸送物質の三重項準位への励起エネルギー過程について検討した。 α -NPD をホスト材にした場合、 Ir(ppy)_3 の励起三重項準位から α -NPD の三重項準位へ活発なエネルギー移動を観測した。一方、TPD をホストにした場合、TPD の三重項準位から Ir(ppy)_3 の三重項準位への Backward energy transfer が生じ三重項励起子の閉じ込めが不十分であることがわかった。TAPC 及び CBP を関しては Ir(ppy)_3 の三重項励起子の閉じ込めが十分であることがわかった。

第5章において、有機半導体中における三重項励起子拡散過程を検討する方法を提案する。 Ir(ppy)_3 の三重項準位に対し十分 quenching サイトになる bis(2-(2'-benzo[4,5- α]thienyl)pyridinato-N, C^3) Iridium(acetylacetonate) ($\text{Btp}_2\text{Ir(acac)}$) / Ir(ppy)_3 :CBP で構成される積層膜のりん光過渡スペクトルを解析することにより、 Ir(ppy)_3 をドーブした CBP 膜における三重項励起子の拡散係数及び拡散方程式を見積った。加えて、 Ir(ppy)_3 をドーブした CBP 膜における励起子拡散現象の Ir(ppy)_3 のドーブ濃度依存性について検討した。

論文審査の結果の要旨

本研究は、(1)有機LED(OLED)においてホール注入層としてCopper Phthalocyanine (CuPc)を用いた場合の電極あるいは有機層へのキャリア注入過程の解明、(2)発光層にIridium 錯体を用いた場合の励起子失活過程の解明、(3)ホール輸送層と発光層間の励起エネルギー移動過程の解明を目指したものであり、研究発表会（公聴会）ではこれらの3つの課題について詳細な発表を行った。

ITO/CuPc/a-NPD/Alq3/MgAg 型OLED においてCuPc 膜厚を0.5~200nm 間で変化させたときに駆動電圧は特異的な膜厚依存性を示すこと、特に80nm で最も駆動電圧が低くなることを見出した。ITO 電極からのホール注入効率、CuPc 中のホール移動過程及びCuPc/a-NPD 界面での空間電荷層形成などの観点から議論した。高い発光効率を示すIridium 錯体の励起子失活過程に関しては、50K 以下の極低温におけるIr (ppy)3の励起三重項状態がスピン軌道相互作用によって非縮退化されて3 準位を形成すること、またそれらの準位間が熱的に非平衡状態を形成するモデルを提案し、速度方程式を立ててりん光の減衰過程を解析した。次いで、a-NPD 等のホスト物質とIr (ppy)3の共蒸着膜に見られる三重項準位間の活発なエネルギー移動について理論的な解析を行い、三重項励起子の閉じ込め効果について議論した。

発表後の質疑応答では、(1) Ir (ppy)3 のりん光減衰曲線の温度依存性に関してスピン軌道相互作用による非縮退化3 準位分裂過程モデルに基づく直接遷移過程とスピン格子相互作用によるラマン過程の寄与の程度、(2) 発光層Alq3中に1wt%rubrene/Alq3 共蒸着膜(5nm)を挿入してEL 外部量子効率の増大を図った理由、(3) キャリア輸送層におけるキャリア移動及びエネルギー移動に対する格子散乱の影響、等について質問があった。(1)に関してはラマン過程の解析が未だ十分でないことから明確な結論は引き出せない、(2)に関してはキャリアバランスへの影響、(3)に関してはキャリア輸送層がアモルファス状態にあることから考慮には入れていないことを説明した。これらのことから、質疑におけるレスポンスも十分であると判断された。

以上の結果から、本論文は千歳科学技術大学大学院学則第25 条及び千歳科学技術大学学位規程の定めるところにより、博士（理工学）の学位を授与するに十分との結論に達した。